

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan.

PUBLICATION NUMBER : 58099751
PUBLICATION DATE : 14-06-83

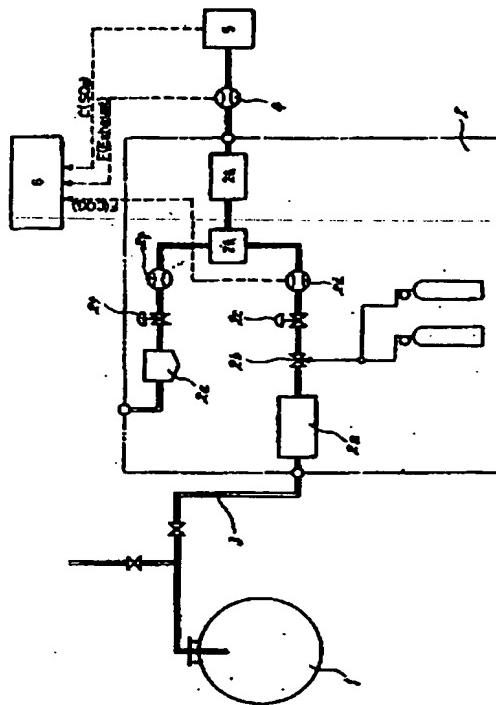
APPLICATION DATE : 08-12-81
APPLICATION NUMBER : 56197956

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO AKIO;

INT.CL. : G01N 31/12 G01N 33/22

TITLE : MEASUREMENT OF
CONCENTRATION OF SULFUR IN
FUEL



ABSTRACT : PURPOSE: To measure all ion components in a fuel continuously for an actual time by processing the flow rate of a fuel, the flow rate of a waste gas generated from the combustion thereof and the concentration of sulfur dioxide.

CONSTITUTION: A coke gas sampled from a piping system 1 by way of a sampling line 3, a pre-treating device 2^a, a standard gas feed valve 2^b, a constant flow valve 2^c and a gas flowmeter 2^d and combustion air supplied from an air source by way of a mist separator 2^e, a constant flow valve 2^f and an air flowmeter 2^g are mixed together with a mixer 2^h and then, sent to a reaction tank 2^k, where they are burned completely under a platinum catalyst. A waste gas generated by the combustion reaction is fed to an SO₂ analyzer 5 via a waste gas flowmeter 4 to measure the concentration of sulfur dioxide. The measurement signals are inputted into an arithmetic unit 6 to compute sulfur components in the fuel.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—99751

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 31/12
33/22識別記号 GAA
厅内整理番号
6514—2G
7906—2G⑬ 公開 昭和58年(1983)6月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

④ 燃料中のイオウ濃度測定方法

② 特願 昭56—197956
② 出願 昭56(1981)12月8日
⑦ 発明者 山本章生
茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地住友金属工業株式会社鹿島製
鉄所内⑦ 出願人 住友金属工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑧ 代理人 弁理士 河野登夫

明細書

1. 発明の名称 燃料中のイオウ濃度測定方法

2. 特許請求の範囲

1. 燃料の流量と該燃料を燃焼させて生成した
廃ガスの流量と該廃ガス中の二酸化イオウ濃
度とに基づき燃料中のイオウ濃度を求めるこ
とを特徴とする燃料中のイオウ濃度測定方法。

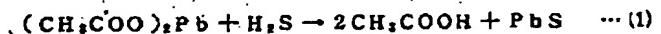
3. 発明の詳細な説明

本発明は、燃料中のイオウ濃度測定方法に関するもの。

近時、公害対策上から二酸化イオウの排出量を抑制する燃焼制御を行うために燃料中のイオウ分を計測することが要求されており、また燃料ガス中の脱硫を行なう設備においてその安定稼動のために脱硫後のイオウ分を計測することが必要である。

従来、燃料中のイオウ濃度測定方法として各種の方法が提案されている。例えば硫酸水素の選択性が優れた半導体センサの電気伝導率の変化を調べる半導体センサによる方法、酢酸船が付着した

感應テープをサンプルに接触させて下記(1)式の反応による発色の度合を測定する試験紙光電光度法がある。



しかし前者は再現性及び応答性が悪く、後者は応答性、感應テープ交換の必要性等に問題があるほか、両者共、硫酸水素についてのみ計測するものであり、全イオウ分を計測する方法ではない。

ところが燃料中のイオウ分は、硫酸水素が主成分であるが、それ以外の成分も相当含有されている。例えばコークスガス中のイオウ濃度は、第1表に示す如く、硫酸水素が250~350 ppm 含有される一方、それ以外の成分も26~42 ppm 含有されており、硫酸水素だけを計測する場合は、そのイオウ分計測値は10%以上低目となる。

(以下余白)

第 1 表

成 分	濃 度 (ppm)		
	各 成 分	小 計	合 計
H ₂ S	250~350	250~350	
COS	15~18		
CS ₂	8~12		
C ₆ H ₆ S	2~10		
CH ₃ SH	1~2		
		26~42	276~392

更に塩酸或性のモリブデン酸アンモニウム溶液と硫酸水素との青色発色度合を比色法にて測定する電量滴定法、赤外線の特定波長における吸収度合が硫酸水素濃度に応じて変化することを利用した赤外線吸収法もあるが、前者は測定時の安全性に問題があり、後者は硫酸水素の吸収波長域にメタン、二酸化窒素、二酸化イオウ等の吸収波長域が重なるのでその干渉が大きいという難点がある。

更にガスクロマトグラフィによる方法は、硫酸水素以外のイオウ分の測定も可能であるが、非常に高価な装置が必要であり、オンライン計測には

特開昭58- 99751(2)
向いていない上、高度の保守技術を必要とする。

本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、燃料中の全イオウ分を実時間で連続的に計測できるイオウ濃度測定方法を提供することを目的とする。

本発明に係る燃料中のイオウ濃度測定方法は、燃料の流量と該燃料を燃焼させて生成した廃ガスの流量と該廃ガス中の二酸化イオウ濃度とに基づき燃料中のイオウ濃度を求めるることを特徴とする。

先ず気体燃料について、コークスガスを例にとつて本発明の原理を説明する。白金を触媒としてコークスガスを完全燃焼させ、このときの燃料流量と廃ガス流量と廃ガス中の二酸化イオウ濃度とを測定すると、該測定値の間には下記(2)式が成立する。即ちコークスガス 1Nm³/時当たりに発生する廃ガスの中の二酸化イオウのモル数 M(SO₂) は、下記(2)式にて表わされる。

$$M(SO_2) = \frac{F(Exhaust) \times C(SO_2) \times 10^{-6}}{22.4 \times 10^{-3} \times F(COG)} \quad \dots (2)$$

但し F(Exhaust) : 廃ガス流量 (Nm³/時)

C(SO₂) : 廃ガス中の二酸化イオウ濃度 (ppm)

F(COG) : コークスガス流量 (Nm³/時)

そして下記(3)式に示す反応式により二酸化イオウが全て硫酸水素の燃焼により生成するものと仮定すると、



二酸化イオウ 1 モルは硫酸水素 1 モルに相当するから、コークスガス中の全イオウ分を硫酸水素に換算した値 C(H₂S) は、(2)式より下記(4)式で表わされることとなる。

$$C(H_2S) = \frac{F(Exhaust) \times C(SO_2)}{F(COG)} \quad \dots (4)$$

但し C(H₂S) : コークスガス中の全イオウ分の硫酸水素濃度換算値 (ppm)

次に液体燃料又は固体燃料と液体燃料との混合燃料の場合も燃料を完全燃焼させ、このときの燃料流量と廃ガス流量と廃ガス中の二酸化イオウ濃度とを測定すると、該測定値の間には下記(5)式が成立する。即ち燃料 1t/h 時当たりに生成する廃ガス中の二酸化イオウのモル数 M(SO₂) は下記(5)式

にて表わされる。

$$M(SO_2) = \frac{F(Exhaust) \times C(SO_2) \times 10^{-6}}{22.4 \times 10^{-3} \times F(L, S)} \quad \dots (5)$$

但し F(L, S) : 燃料流量 (t/h)

この場合も前記(3)式に示す反応式により二酸化イオウが全て硫酸水素の燃焼により生成するものと仮定すると、燃料中の全イオウ分を硫酸水素に換算した値 C(H₂S) は、下記(6)式で表わされることとなる。

$$C(H_2S) = 34 \times 10^{-3} \times M(SO_2) \quad \dots (6)$$

但し C(H₂S) : 燃料中の全イオウ分の硫酸水素濃度換算値 (wt%)

斯くして燃料を完全燃焼させて生成した廃ガスの中の二酸化イオウの濃度を測定することにより燃料中の全イオウ分を求めることができる。

次に本発明方法をその実施例に基づいて説明する。図面は本発明方法の実施に使用する装置を示す模式図であり、コークスガス配管系 1 からコークスガスをサンプリングするためのサンプリングライン 3 が設けられ、該サンプリングライン 3 は

燃焼装置 2 に連結されている。該燃焼装置 2 は、前処理装置 2 a、標準ガス供給弁 2 b、定流量弁 2 c 及びコークスガス流量計 2 d がその配管順に従つて配された一方の配管と、図示しない燃焼用空気源に連結され、ミストセバレータ 2 e、定流量弁 2 f 及び空気流量計 2 g がその配管順に従つて配された他方の配管とが共に混合器 2 h へ連結され、サンプリングされたコークスガスと燃焼用空気とが混合された後、白金触媒が内蔵された反応槽 2 i へ送られ、白金触媒のもとで完全燃焼するようになつていてある。前記前処理装置 2 a はコークスガスをコークスガス配管系 1 から吸引して反応槽 2 i へ送給するポンプとその前後に除湿除塵のために設けられたクーラ及びフィルタとからなつていてある。また前記標準ガス供給弁 2 b は、定流量弁 2 c 及びコークスガス流量計 2 d を介して混合器 2 h に通じる管路を前処理装置 2 a に通じる管路から標準ガスピンペに通じる管路へ切換えて全システムを標準ガスにて校正できるようになつてある。更にコークスガス流量計 2 d は定流量弁

2 c により一定流量に調節されたコークスガス流量 F(COG) を計測するのに用いられ、該流量計 2 d による計測値 F(COG) に関する信号は演算装置 6 へ伝送されるようになつていてある。なお定流量弁 2 c により一定流量が十分確保される場合には、コークスガス流量計 2 d による計測値 F(COG) に代えてその一定流量に関する信号を演算装置 6 へ伝送してもよい。そして反応槽 2 i における燃焼反応により生成した廃ガスは、廃ガス流量計 4 を経て SO₂ 分析計 5 へ送給され、廃ガス流量及び廃ガス中の二酸化イオウ濃度が夫々計測され、その計測値 F(Exhaust) 及び C(SO₂) に関する信号は前記演算装置 6 へ共に入力され、その入力信号に基づいて演算装置 6 は、前記(4)式による演算を行うようにしてある。

上述の如く構成された装置を用いる場合の精度について検討してみると、燃料中のイオウ分は反応槽 2 i 内で完全に燃焼するものとし、コークスガスの密度変動はないものとし、コークスガス流量計 2 d の測定精度を ±1 %、廃ガス流量計 4 の

測定精度を ±1 %、SO₂ 分析計 5 の測定精度を ±2 %、演算装置 6 の演算精度を ±0.5 % とすると、燃料中の全イオウ分の測定精度は ±2.5 % となる。

なお本実施例では気体燃料中のイオウ濃度を求める場合について説明したが、液体燃料又は固体燃料と液体燃料との混合燃料の中のイオウ濃度を求める場合については、前記(5)式による演算を行うこととすれば、その全イオウ分を高精度にて求めることができるのは勿論である。

また本実施例では燃料を完全燃焼させるために燃料をサンプリングすることとしたが、完全燃焼すべく制御された実ラインにおいては、実ラインにて燃料を燃焼させ、その燃料流量と燃焼廃ガス流量と燃焼廃ガス中の二酸化イオウ濃度とに基づいてイオウ濃度を求めることとしてもよい。

以上所述した如く、本発明は、燃料中のイオウ濃度を測定するのにサンプリングした燃料を完全に燃焼させ、又は完全燃焼すべく制御した実ラインにて燃料を燃焼させ、その燃料流量と燃焼廃ガス流量と燃焼廃ガス中の二酸化イオウ濃度とに基

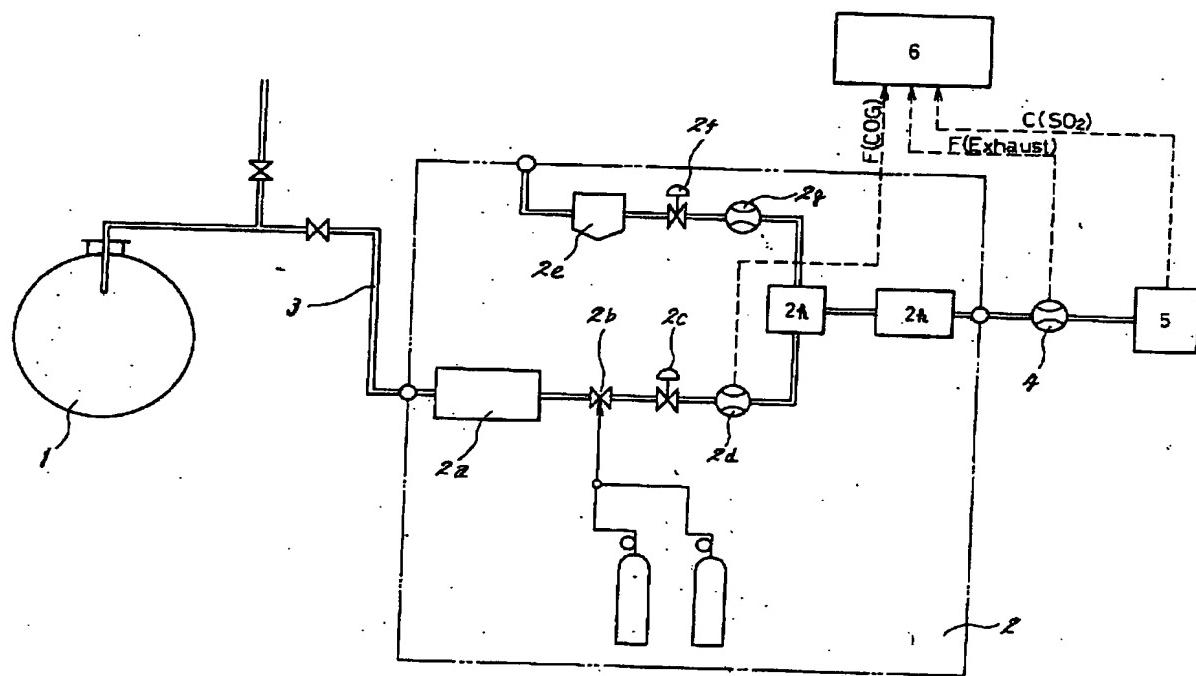
づいて実ラインの燃料中のイオウ濃度を求めるので、半導体センサによる方法、試験紙光電光度法等と異なつて燃料中の全イオウ分を高精度にて求めることができ、そのためには要する装置の価格はガスクロマトグラフィによる方法等と異なつて低廉であり、また測定時の安全性についても電流滴定法と異なつて問題がない。従つて本発明は、燃料の燃焼廃ガスの公害対策を行う上で非常に有力な手段を提供することとなる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明方法の実施に使用する装置を示す模式図である。

1 … コークスガス配管系 2 … 燃焼装置 2 d
… コークスガス流量計 2 h … 混合器 2 i … 反応槽 4 … 廃ガス流量計 5 … SO₂ 分析計

特許出願人 住友金属工業株式会社
代理人・弁理士 河野登夫



BEST AVAILABLE COPY